

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química



Camila Vicente de Farias

**AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE METAIS EM RESÍDUOS DE
LÂMPADAS FLUORESCENTES UTILIZANDO ESQUEMA DE EXTRAÇÃO
SEQUENCIAL**

Rio de Janeiro

2018

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química



Camila Vicente de Farias

**AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE METAIS EM RESÍDUOS DE
LÂMPADAS FLUORESCENTES UTILIZANDO ESQUEMA DE EXTRAÇÃO
SEQUENCIAL**

Trabalho de conclusão do curso
Bacharelado em Química do Instituto de
Química, Centro de Ciências Matemáticas e
da Natureza, Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos para a
conclusão da graduação em Química.

Orientadoras: Fernanda Veronesi Marinho Pontes

Jéssica Frontino Paulino

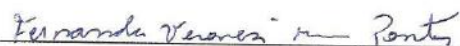
Rio de Janeiro

2018

AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE METAIS EM RESÍDUOS DE LÂMPADAS
FLUORESCENTES UTILIZANDO ESQUEMA DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

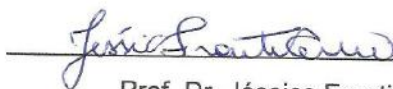
Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Bacharelado em
Química da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, como requisito parcial à
obtenção do título de bacharel em
Química.

Rio de Janeiro, 13 de julho de 2018.




Prof. Dr. Fernanda Veronesi Marinho Pontes

Orientador (a)



Prof. Dr. Jéssica Frontino Paulino

Orientador (a)



Prof. Dr. Rodolfo Santos Barboza

Membro interno



Prof. Dr. Iracema Takase

Membro interno

DEDICATÓRIA

*Aos meus queridos pais,
Elenice e Fernando, por serem
meu suporte em todas as
etapas do caminho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente por ter me guiado pelo caminho e me dado forças quando mais precisei.

Aos meus pais, Elenice e Fernando por todo apoio, investimento, carinho e educação, sem seu suporte não seria possível chegar onde cheguei hoje. Amo vocês!

Ao meu namorado Mario, por sempre me apoiar em todas as minhas decisões e por acreditar em mim quando eu mesma não acreditava.

Às professoras e orientadoras Fernanda Veronesi e Jéssica Paulino pelos ensinamentos, confiança e suporte incondicional quando mais precisei para concluir mais uma etapa da minha caminhada. Vocês foram sensacionais, de verdade! Muito muito obrigada!

Aos meus amigos Bárbara, Vinicius, Vitor, Lohrene e Robson que me acompanham desde o início nessa jornada e sempre demonstraram companheirismo e solidariedade em todas as dificuldades que vivenciamos, obrigada pelos risos e pelo consolo, vocês são um verdadeiro presente que a UFRJ me deu.

Aos colegas e professores do Laboratório de Integração em Tecnologia Analítica - Labitan, pelo ambiente descontraído e amoroso e por me acolherem de braços abertos, em especial ao Daniel e Carol, por compartilharem seus conhecimentos e me auxiliarem em cada etapa do processo, sempre me animando e rindo até das minhas piadas mais sem graças.

Aos colegas e professores do Laboratório de Análise Ambiental e Mineral - LAM, especialmente Diana e professora Maria Lúcia, pelo auxílio e apoio nas extrações e quantificações realizadas neste projeto, estando sempre solícitas e abertas a ajudar até com os pequenos detalhes. Obrigada por me receberem tão bem e com tanto carinho!

À empresa Apliquim Brasil Recicle pela doação das amostras utilizadas no presente trabalho.

E a todos os amigos e colegas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meu eterno obrigada!

*“Quando tudo parecer estar contra você,
lembre-se que o avião decola contra o
vento, e não a favor dele.” (HENRY FORD)*

FARIAS, Camila Vicente. Avaliação da disponibilidade de metais em resíduos de lâmpadas fluorescentes utilizando esquema de extração sequencial. Trabalho de conclusão de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

RESUMO

Nos últimos anos o uso de lâmpadas fluorescentes (LF) tem aumentado significativamente no Brasil. Existe uma crescente preocupação com o descarte das LF, pois em sua composição estão presentes elementos potencialmente tóxicos ao meio ambiente. Na camada fosforosa das LF encontram-se vários metais como chumbo e manganês. A concentração total de um elemento não fornece informação suficiente sobre a disponibilidade e a toxicidade para o meio ambiente, pois esta avaliação depende da forma química específica no qual o metal se encontra ou na forma em que este está ligado. Os esquemas de extrações sequenciais, do inglês *sequential extractions schemes* (SES) possibilitam que as formas extraíveis dos metais sejam determinadas, sendo uma excelente ferramenta para prever a longo prazo a disponibilidade desses elementos e os riscos de contaminação ao meio ambiente. O presente trabalho apresenta um estudo sobre a disponibilidade de metais potencialmente tóxicos em resíduos de LF através do emprego do esquema de extração sequencial proposto por Tessier (1979) e quantificação pela técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). O resíduo de LF foi também submetido a um procedimento de digestão ácida para a determinação da concentração total dos elementos. Considerando as concentrações de cada elemento, as frações sequencialmente extraídas podem ser ordenadas por: Cobre (ácido fraco> oxidante> residual> redutor >> trocável); Chumbo (residual >> redutor > ácido fraco > oxidante>trocável); Zinco (ácido fraco> oxidante> residual > redutor >> trocável); Cádmio (oxidante> residual ≈ redutor > ácido fraco > trocável); Níquel (redutor> ácido

fraco > residual > oxidante >> trocável) e Manganês (residual > oxidante> redutor > ácido fraco > trocável). Dentre os seis elementos analisados, cobre, zinco, níquel e cádmio demonstraram maior mobilidade e disponibilidade para serem extraídos em condições naturais no solo, enquanto chumbo e manganês necessitam de condições mais drásticas para serem mobilizados, porém a quantidade extraída desses elementos nas fases que simulam condições ambientais já foi significativa e seu impacto ambiental não pode ser desconsiderado. O somatório das frações para cada elemento foi comparado com a concentração total obtida a partir da digestão. Todos os elementos estudados obtiveram recuperações satisfatórias (75-125%). Os resultados obtidos mostram a importância do descarte adequado do resíduo de LF não só para mercúrio, elemento com potencial toxicidade e motivo de preocupação primária sobre os resíduos de LF, mas também para outros metais potencialmente tóxicos ao solo, considerando sua disponibilidade para contaminação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modo de descarte de lâmpadas fluorescentes segundo os entrevistados (Adaptado de OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2013).	15
Figura 2. Representação esquemática e princípio de funcionamento de uma lâmpada fluorescente (Adaptado de TUNSU <i>et al.</i> , 2015).	21
Figura 3. Caracterização e classificação de resíduos (Adaptado de ABNT – NBR 10004/2004).	23
Figura 4. Ciclo das operações envolvidas na reciclagem de lâmpadas fluorescentes (Adaptado de RAPOSO, 2001).	27
Figura 5. Esquema das transformações físico-químicas que ocorrem na chama (Adaptado de OKAMURA <i>et al.</i> , 2004).	34
Figura 6. Esquema Extração sequencial Tessier modificado na Fase 5.	38
Figura 7. Fração de cobre extraída em cada fase do esquema de extração sequencial.	48
Figura 8. Fração de chumbo extraída em cada fase do esquema de extração sequencial.	49
Figura 9. Fração de zinco extraída em cada fase do esquema de extração sequencial.	49
Figura 10. Fração de cádmio extraída em cada fase do esquema de extração sequencial.	50
Figura 11. Fração de níquel extraída em cada fase do esquema de extração sequencial.	50
Figura 12. Fração de manganês extraída em cada fase do esquema de extração sequencial.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentração de metais no resíduo de lâmpada fluorescente dissolvido com água régia em temperatura elevada e quantificado por ICP OES (Adaptado de TUNSU <i>et al.</i> , 2014).	16
Tabela 2. Composição aproximada do vidro (tipo soda) utilizado em lâmpadas fluorescentes (Adaptado de RAPOSO, 2001).	17
Tabela 3. Composição e concentração típica dos fósforos em lâmpadas fluorescentes (Adaptado de TUNSU <i>et al.</i> , 2016).....	18
Tabela 4. Análise elementar aproximada de pó de fósforo em lâmpadas fluorescentes (Adaptado de RAPOSO, 2001).	19
Tabela 5. Caracterização química semiquantitativa do pó de lâmpada fluorescente (Adaptado de FERREIRA, 2018).....	20
Tabela 6. Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação (Adaptado do anexo F da ABNT – NBR 10004/2004).	24
Tabela 7. Limite máximo no extrato obtido no ensaio de solubilização (Adaptado do anexo G da ABNT – NBR 10004/2004).....	25
Tabela 8. Valores máximos permitidos para usos preponderantes da água. (Adaptado da Resolução CONAMA nº 396).	26
Tabela 9. Etapas do protocolo proposto por Tessier.	32
Tabela 10. Condições operacionais do equipamento de espectrometria de absorção atômica contrAA 300.	35
Tabela 11. Reagentes utilizados no preparo das soluções extratoras de cada fase.	36
Tabela 12. Concentrações da curva analítica de cada elemento analisado.	40
Tabela 13. Resultados obtidos para os elementos presentes em LF em análise por FAAS na Fase 1 - Íons Trocáveis.....	42
Tabela 14. Resultados obtidos para os elementos presentes em LF em análise por FAAS na Fase 2 - Solúvel em ácido fraco.....	43
Tabela 15. Resultados obtidos para os elementos presentes em LF em análise por FAAS na Fase 3 - Ambiente Redutor.....	44
Tabela 16. Resultados obtidos para os elementos presentes em LF em análise por FAAS na Fase 4 - Ambiente Oxidante.	45
Tabela 17. Resultados obtidos para os elementos presentes em LF em análise por FAAS na Fase 5 - Residual.	46

Tabela 18. Resultados obtidos para os elementos presentes em LF em análise por FAAS para a Digestão Total.....	47
Tabela 19. Concentrações extraídas de cada elemento analisado em cada fase do esquema de extração sequencial.....	48
Tabela 20. Valores de recuperação obtidos para cada elemento.	52
Tabela 21. Valores obtidos na extração sequencial (Fase 2) comparados aos valores máximos permitidos pela resolução CONAMA nº 396.	54

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURA8

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica

ABNT – Agência Brasileira de Normas Técnicas

BCR – *Community Bureau of Reference*

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

Eh – Potencial redox

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

FRX – Fluorescência de Raios-X

GF AAS – Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

ICP AES – Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado

ICP- MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP OES – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LF – Lâmpadas fluorescentes

NBR – Norma Brasileira

P.A. – Para análise

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

SES – *Sequential extractions schemes*

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

UV – Ultravioleta

RSD – Desvio padrão relativo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Lâmpadas Fluorescentes	17
2.2	Política Nacional de Resíduos Sólidos.....	21
2.3	Classificação de resíduos sólidos	22
2.4	Resolução CONAMA águas subterrâneas	25
2.5	Tratamento de resíduo de Lâmpadas Fluorescentes	26
2.6	Extrações Sequenciais.....	28
2.7	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)	33
3	OBJETIVO GERAL.....	34
3.1	Objetivos específicos	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	Instrumental	35
4.2	Reagentes, soluções e amostras	35
4.3	Procedimentos	37
4.3.1	Extração sequencial Tessier modificado	37
4.3.2	Digestão total das amostras de resíduo de lâmpadas fluorescentes	39
4.3.3	Determinação da concentração total dos elementos por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS).....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Determinação da concentração total dos metais por FAAS	41
6	CONCLUSÃO	55
7	PERSPECTIVAS	56
8	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o uso de Lâmpadas Fluorescentes (LF) tem aumentado significativamente no Brasil. Este crescimento se deve a regulamentação da Lei de Eficiência Energética, através da Portaria Interministerial nº 1.007, que determinou o banimento gradativo das lâmpadas incandescentes (BASTOS *et al.*, 2011), pois estas consomem mais energia e duram menos que as LF compactas. Apesar do alto custo das LF, sua eficiência energética e maior vida útil representam economia para o consumidor.

Com o grande crescimento da venda e uso das LF, há também uma crescente preocupação pelo descarte das mesmas, pois em sua composição estão presentes elementos potencialmente tóxicos, dentre eles destaca-se o mercúrio. Segundo Bacila e colaboradores (2014), o risco ambiental de contaminação de uma única lâmpada fluorescente pode ser dito como quase nulo. Porém, no Brasil estima-se que haja uma geração anual de resíduos de LF em torno de 206 milhões de unidades, e por isso há uma grande preocupação com o tratamento e reciclagem do mercúrio presente nas mesmas.

A presença do mercúrio nas LF e a ausência de processos de reciclagem em larga escala, as torna resíduos perigosos que se dispostos junto com resíduos domiciliares comuns e descartados em lixões podem ocasionar contaminação do solo e eventuais contaminações de corpos hídricos próximos (TEITELBAUM, 2015). Este problema foi considerado na criação da lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que estabelece que o resíduo sólido e sua destinação final ambientalmente correta é responsabilidade do gerador do resíduo. Com a criação dessa lei, fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, consumidores e poder público são igualmente responsáveis pelo destino correto dos resíduos, que devem ser reaproveitados ou reciclados (APLIQUIM, 2010). Apesar dessa lei, Oliveira e colaboradores (2013) entrevistaram 105 pessoas do município de Pontes e Lacerda-MT e 85% dos entrevistados relataram que descartam as LF no lixo doméstico comum (Figura 1) e quando questionados se estes possuíam conhecimento sobre a composição das LF cerca de 83% afirmaram desconhecer esses componentes. Esses

dados mostram que apesar do alto consumo de LF no Brasil, o descarte correto das mesmas ainda é pouco divulgado.

MODOS DE DESCARTE DE LÂMPADAS FLUORESCENTES



Figura 1. Modo de descarte de lâmpadas fluorescentes segundo os entrevistados (Adaptado de OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A preocupação ambiental com o descarte correto e reciclagem das LF tem sido relatada por diversos grupos de pesquisa na literatura. O pó de fósforo utilizado nos dias atuais além de possuir elementos terras raras e mercúrio, possui metais com potencial toxicidade ao meio ambiente. Tunsu e colaboradores (2014) realizaram a caracterização dos componentes do resíduo de LF através de digestão ácida e as concentrações de alguns metais potencialmente tóxicos foram determinadas através da técnica de espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Os resultados obtidos na Tabela 1 incluem vários metais potencialmente tóxicos como: cádmio, chumbo, cromo e manganês. Esses metais podem a longo prazo causar impactos no organismo humano, como por exemplo, o cádmio pode levar a falência renal enquanto o chumbo pode provocar alterações no sistema nervoso (ROCHA, 2009).

Tabela 1. Concentração de metais no resíduo de lâmpada fluorescente dissolvido com água régia em temperatura elevada e quantificado por ICP OES (Adaptado de TUNSU *et al.*, 2014).

Metal	Concentração média no resíduo (g metal/ Kg resíduo seco)	Metal	Concentração média no resíduo (g metal/ Kg resíduo seco)
Al	1,1 ± 0,1	K	0,5 ± 0,03
Ba	2,3 ± 0,2	Mg	2,1 ± 0,1
Ca	70,0 ± 1,8	Mn	0,8 ± 0,1
Cd	0,04 ± 0,002	Mo	0,1 ± 0,01
Ce	0,4 ± 0,02	Ni	0,2 ± 0,2
Cr	0,02 ± 0,02	Pb	0,3 ± 0,1
Cu	0,5 ± 0,1	Sn	0,1 ± 0,02
Fe	3,3 ± 0,4	W	0,7 ± 0,03
Hg	0,7 ± 0,1	Zn	1,2 ± 0,1

Atualmente o tratamento dos resíduos de LF é feito geralmente através de tratamento térmico e destilação para extrair e recuperar o mercúrio. Não foram encontradas na literatura pesquisas quanto à disponibilidade dos outros metais potencialmente tóxicos presentes em LF vistos na Tabela 1, e consequentemente, o tratamento dos mesmos nos resíduos de LF não são atualmente uma preocupação das empresas que realizam o tratamento destas lâmpadas.

O objetivo deste trabalho é avaliar a disponibilidade de metais com potencial toxicidade ao solo em resíduos de LF fornecidos pela Apliquim Brasil Recicle, utilizando extração sequencial e quantificação pela técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada a seguir traz informações sobre a composição das lâmpadas fluorescentes, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a classificação de resíduos sólidos, a resolução CONAMA para águas subterrâneas, os tratamentos dos resíduos de lâmpadas fluorescentes e o estado da arte sobre as extrações sequenciais em diferentes matrizes.

2.1 Lâmpadas Fluorescentes

Uma lâmpada fluorescente é constituída basicamente por um bulbo de vidro preenchido com gás inerte, em geral argônio, e vapor de mercúrio. A composição aproximada do vidro foi determinada por Raposo (2001) através de Gravimetria (SiO_2), ICP OES (Pb) e FAAS (demais elementos), as concentrações dos componentes do vidro se encontram na Tabela 2.

Tabela 2. Composição aproximada do vidro (tipo soda) utilizado em lâmpadas fluorescentes (Adaptado de RAPOSO, 2001).

Composição aproximada (% m/m)								
	SiO_2	Na_2O	K_2O	B_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3	PbO
m	69,2	3,1	1,8	16,5	4,2	1,4	2,7	<0,1
s	1,4	0,2	0,1	0,5	0,2	0,1	0,1	

m= média; s= desvio padrão

A parede interna do bulbo de vidro é revestida com um pó de fósforo, responsável pela emissão de luz. O pó de fósforo é constituído basicamente de compostos químicos inorgânicos. Em geral, em sua composição estão presentes os halofosfatos, sendo a fluorcloroapatita - $[\text{Ca}_5(\text{F},\text{Cl})(\text{PO}_4)_3:\text{Sb},\text{Mn}]$ a fase cristalina predominante. Em adição ao halofosfato de cálcio, estão presentes os fósforos de terras raras, em uma mistura de três fósforos: Y_2O_3 (emissor vermelho), $\text{CeMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (emissor verde) e $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (emissor azul), ativados por Eu^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente. A composição do pó de fósforo pode variar de acordo com a cor da lâmpada (RAPOSO, 2001). A mistura desses três fósforos é a responsável por gerar a luz branca.

Tabela 3. Composição e concentração típica dos fósforos em lâmpadas fluorescentes (Adaptado de TUNSU *et al.*, 2016).

Tipo de fósforo	Possíveis compostos	Concentração típica (%m/m)
Fósforo vermelho	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	55%
Fósforo azul	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$; (Sr, Ca, Ba) $_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$	10%
Fósforo verde	$\text{CeMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$; $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} ; (Ce, Tb) $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$; (Ce,Gd,Tb) $\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	35%

O pó de fósforo utilizado nos dias atuais além de possuir elementos terras raras (descritos na Tabela 3), possui metais com potencial toxicidade ao meio ambiente. Raposo (2001) utilizou as seguintes técnicas para investigar a composição do pó de lâmpada: Colorimetria (P), Potenciometria (F e Cl), Espectrometria de fluorescência de Raios X (V) e ICP-AES (demais elementos). As concentrações dos metais determinados por Raposo (2001) se encontram na Tabela 4 (pág. 19), sendo as concentrações dos elementos terras raras omitidas da tabela.

Tabela 4. Análise elementar aproximada de pó de fósforo em lâmpadas fluorescentes (Adaptado de RAPOSO, 2001).

Elemento	Concentração (% em massa)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Ca	$37,91 \pm 0,11$	Al	580 ± 30
P	$18,12 \pm 0,36$	Ba	310 ± 15
F	$2,95 \pm 0,14$	Mg	143 ± 2
Mn	$0,86 \pm 0,02$	Sr	125 ± 7
Cl	$0,72 \pm 0,04$	Ni	90 ± 4
Sb	$0,61 \pm 0,01$	Pb	38 ± 3
Fe	$0,19 \pm 0,01$	Cr	10 ± 1
Cd	$0,18 \pm 0,01$	Zn	7 ± 1
		Co	4 ± 1

Ferreira (2018), integrante do nosso grupo de pesquisa, também realizou uma caracterização semiquantitativa dos elementos majoritários presentes no resíduo de pó de lâmpada (matriz estudada no presente trabalho) através da técnica de fluorescência de raios X (FRX) e obteve os seguintes resultados apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Caracterização química semiquantitativa do pó de lâmpada fluorescente (Adaptado de FERREIRA, 2018).

Elemento	Concentração (mg.Kg⁻¹)	Elemento	Concentração (mg.Kg⁻¹)
Na	47486	Zn	80
Mg	7839	Sr	1184
Al	29637	Y	17639
Si	114507	Sb	2088
P	116077	Ba	2060
S	1402	La	1279
K	3404	Ce	895
Ca	200829	Tb	1300
Ti	180	W	238
Mn	3562	Pb	1578
Fe	3077	PPC	13000
Ni	314	F	7500
Cu	160	Cl	3900

A técnica de Fluorescência de Raios X não detectou a concentração de cádmio presente na amostra, pois a técnica tem sensibilidade apenas para os elementos majoritários presentes no pó de lâmpada e possui limites de detecção mais altos quando comparada a outras técnicas analíticas. Apesar da não detecção do cádmio na amostra por FRX, análises relatadas por Raposo (2001) mostram a presença deste metal na matriz do pó de lâmpada em concentrações possíveis de detecção com a técnica de FAAS, empregada no presente estudo.

Os eletrodos presentes nas extremidades do tubo de vidro são feitos de tungstênio, níquel, ferro ou cobre e revestidos com uma substância emissora de elétrons. Os terminais podem ser de alumínio ou plástico. Segundo Raposo (2001) nenhum desses materiais presentes nos eletrodos e terminais apresenta potencial de contaminação ambiental.

O funcionamento das LF se deve à passagem de corrente elétrica através dos gases inertes e mercúrio presentes dentro do bulbo de vidro. A corrente elétrica que flui entre os eletrodos excita esses gases e quando estes retornam ao seu estado fundamental emitem radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta (UV). A radiação UV é absorvida pelo pó fluorescente aderido à superfície do tubo e este material fluoresce emitindo luz na faixa do visível.

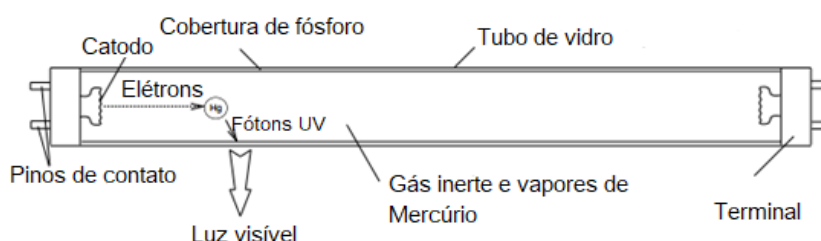


Figura 2. Representação esquemática e princípio de funcionamento de uma lâmpada fluorescente (Adaptado de TUNSU *et al.*, 2015).

2.2 Política Nacional de Resíduos Sólidos

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei 12.305/2010 estabelece que o gerador do resíduo sólido é responsável pelo descarte e destinação final adequada do mesmo. A PNRS determina que a responsabilidade é compartilhada pelo consumidor, comerciante e poder público pela devolução, reciclagem e destinação final ecologicamente correta de produtos. Com a PNRS, foi implementado no Brasil o sistema de logística reversa, fazendo com que os produtos retornem, após o uso, para o ciclo produtivo, através de seu tratamento e de sua reciclagem (APLIQUIM, 2010).

De acordo com a Lei 12.305/10 são considerados resíduos sólidos todo material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade. De acordo com a PNRS somente os rejeitos podem ser descartados em aterros sanitários. A PNRS define rejeitos como todo resíduo sólido que depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos

tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada.

Segundo Apliquim (2010), apenas cerca de 6% dos subprodutos das LF são considerados rejeitos e podem ser descartados em aterros. Os principais subprodutos das LF (vidro, alumínio, componentes metálicos, pó fosfórico, componentes eletrônicos e mercúrio) são considerados resíduos e devem ser obrigatoriamente tratados e reciclados de maneira correta.

2.3 Classificação de resíduos sólidos

A NBR (Norma Brasileira) 10004/04 da ABNT dispõe sobre a classificação dos resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública para que possam ser gerenciados adequadamente.

Os resíduos são classificados, de acordo com a NBR 10.004 em 2 classes: os resíduos de Classe I – Perigosos e os resíduos de Classe II – Não Perigosos. Os resíduos de classe I apresentam características como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Os resíduos de classe II ainda podem ser subclassificados em não-inertes (classe II A) e inertes (classe II B). Os resíduos classe II A apresentam propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água, enquanto os da classe II B não possui nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água.

Para caracterizar e classificar o resíduo sólido em perigoso ou não perigoso, utiliza-se o esquema da Figura 3.

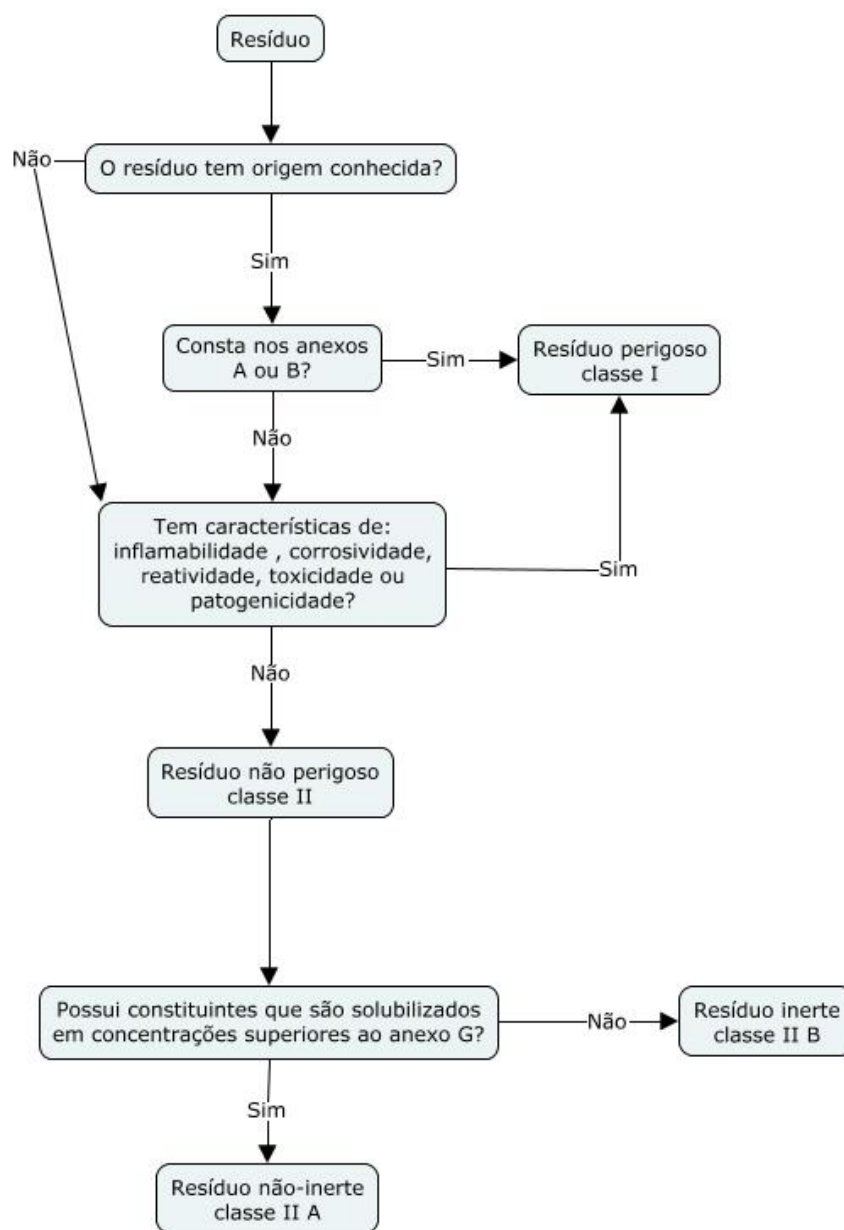


Figura 3. Caracterização e classificação de resíduos (Adaptado de ABNT – NBR 10004/2004).

As lâmpadas fluorescentes, constam no anexo A da ABNT – NBR 10004 (com código de identificação F044 na página 11 do referido anexo) como sendo um resíduo de Classe I – Perigoso, devido a toxicidade do mercúrio presente em sua composição (ABNT, 2004). De acordo com o esquema na Figura 3, um resíduo que não está listado nos anexos A e B desta norma pode ainda sim ser classificado como perigoso caso este apresente algumas das propriedades características do resíduo de classe I, como a toxicidade.

Para um resíduo ser caracterizado como tóxico é necessário que uma amostra representativa dele, obtida segundo a ABNT NBR 10007, apresente uma das seguintes propriedades:

a) O extrato obtido desta amostra, segundo a ABNT NBR 10005 (procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos), possuir qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes no anexo F.

O anexo F da NBR 10004 determina o limite máximo de alguns elementos no extrato obtido na lixiviação, caso o resíduo apresente concentração superior a do parâmetro analisado, este pode ser classificado como resíduo tóxico da classe I. Dentre os parâmetros presentes no anexo F, destacam-se alguns elementos presentes na matriz do pó de lâmpada:

Tabela 6. Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação (Adaptado do anexo F da ABNT – NBR 10004/2004).

Parâmetro	Limite máximo no lixiviado (mg.L⁻¹)
Cd	0,5
Pb	1,0
Cr total	5,0
Hg	0,1

b) Possuir uma ou mais substâncias constantes no anexo C e apresentar toxicidade. Para avaliação dessa toxicidade, devem ser considerados alguns fatores como a natureza da toxicidade apresentada pelo resíduo, concentração do constituinte no resíduo, potencial que o constituinte tem para migrar do resíduo para o ambiente, entre outros.

No anexo C, dentre as substâncias que conferem periculosidade aos resíduos, destacam-se alguns elementos presentes no resíduo de pó de lâmpada como: cádmio, chumbo, cromo e níquel.

Caso o resíduo não seja caracterizado como classe I, ele pode ser classificado na classe II como inerte ou não inerte se o constituinte do resíduo estiver abaixo ou

acima (respectivamente) da concentração máxima de padrões para o ensaio de solubilização presente no anexo G. Na Tabela 7 destacam-se alguns dos elementos presentes na matriz do pó de lâmpada e seu limite máximo no extrato.

Tabela 7. Limite máximo no extrato obtido no ensaio de solubilização (Adaptado do anexo G da ABNT – NBR 10004/2004).

Parâmetro	Limite máximo no extrato
	mg.L⁻¹
Cd	0,005
Pb	0,01
Cr total	0,05
Cu	2,0
Fe	0,3
Mn	0,1
Hg	0,001
Zn	5,0

2.4 Resolução CONAMA águas subterrâneas

A presença de mercúrio e outros metais potencialmente tóxicos nas LF as tornam resíduos perigosos, que se descartados sem tratamento adequado podem ocasionar o envenenamento do solo e eventuais corpos hídricos. A resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008, determina o valor máximo permitido de cada elemento para cada um dos usos da água considerados como preponderantes. A tabela a seguir mostra os valores permitidos para cada um dos metais avaliados no presente estudo.

Tabela 8. Valores máximos permitidos para usos preponderantes da água. (Adaptado da Resolução CONAMA nº 396).

Parâmetro	Uso Preponderante da água			
	Consumo Humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação
	$\mu\text{g.L}^{-1}$			
Cd	5	50	10	5
Pb	10	100	5000	50
Cu	2000	500	200	1000
Mn	100 ¹	50	200	100
Ni	20 ²	1000	200	100
Zn	5000 ¹	24000	2000	5000

¹Efeito organoléptico

²Máxima concentração de substância na água de irrigação em 20 anos de irrigação (proteção de plantas e outros organismos).

2.5 Tratamento de resíduo de Lâmpadas Fluorescentes

De acordo com Durão Júnior e Windmöller (2008), o bulbo de vidro das LF, que contém chumbo em sua composição, representa cerca de 70% da massa total de uma lâmpada, enquanto o pó de fósforo representa 2% da massa total das LF e contém mercúrio e cádmio. Esses resíduos são classificados como classe I – perigoso pela ABNT-NBR 10004 devido as concentrações de mercúrio e o chumbo presente no vidro exceder os limites estabelecidos pela norma.

Para a descontaminação e tratamento de resíduos de LF, os processos térmicos, a lixiviação ácida, a estabilização e a incineração são as opções mais efetivas segundo a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (*United States Environmental Protection Agency*, USEPA) (RAPOSO, 2001). A incineração é a menos recomendada devido à emissão de mercúrio para a atmosfera. Os processos de tratamento térmico e lixiviação ácida permitem a recuperação do mercúrio e, por

isso, são formas de tratamento ambientalmente mais sustentáveis (DURÃO JÚNIOR; WINDMÖLLER, 2008). A reciclagem, além de minimizar o volume de mercúrio que seria lançado ao meio ambiente, também recupera alguns materiais constituintes das lâmpadas que podem ser reutilizados na indústria ou na própria fabricação das LF.

Durão Júnior e Windmöller (2008), destacam que o processo de reciclagem mais utilizado envolve duas fases de tratamento. Na primeira, as lâmpadas são implodidas e quebradas em pequenos pedaços, para em seguida os constituintes serem separados nos seguintes grupos: os terminais de alumínio com seus componentes ferro-metálicos; o vidro; o pó de fósforo rico em mercúrio; e o isolamento baquelítico, presente nas extremidades das lâmpadas. Destes componentes podem ser reutilizados na indústria: os vidros para produção de novas lâmpadas ou novos vidros em aplicação não alimentar, o alumínio e os pinos de latão para produção de novos materiais e o pó de fósforo (já livre do mercúrio) pode ser reutilizado em fábricas de cimento. A segunda fase é a recuperação do mercúrio contido no resíduo de pó de fósforo, ela pode ser realizada através de um processo químico ou um processo térmico. Dentre os constituintes da lâmpada, apenas o isolamento baquelítico não pode ser reciclado.

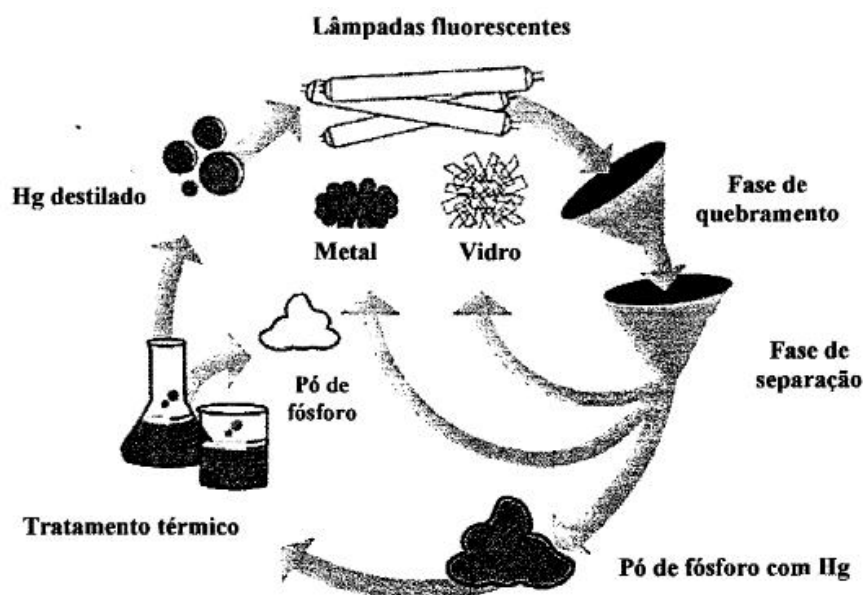


Figura 4. Ciclo das operações envolvidas na reciclagem de lâmpadas fluorescentes (Adaptado de RAPOSO, 2001).

No Brasil há várias empresas destinadas ao tratamento e reciclagem de lâmpadas fluorescentes, dentre elas destaca-se a Apliquim Brasil Recycle, empresa que possui autorização do IBAMA, especializada na reciclagem com descontaminação de mercúrio. No processo desenvolvido pela Apliquim, as lâmpadas são quebradas, o vapor de mercúrio é coletado e é feita a separação dos terminais e vidro do pó de lâmpada contaminado com mercúrio. Em seguida, o pó fluorescente passa por um processo de tratamento térmico e destilação para extrair e recuperar o mercúrio (APLIQUIM, 2018). A Apliquim Brasil Recycle cedeu uma amostra de pó de lâmpada após a eliminação de mercúrio para o presente estudo.

2.6 Extrações Sequenciais

De acordo com Marin e colaboradores (1997), o estudo da concentração total de um elemento não fornece informação suficiente sobre a disponibilidade e a toxicidade para o meio ambiente, pois esta avaliação depende fortemente da forma química específica no qual o metal se encontra ou na forma em que este está ligado. Consequentemente, faz-se necessário determinar estas formas químicas específicas a fim de avaliar os possíveis efeitos tóxicos ao ambiente.

O estudo de amostras de solos e sedimentos é geralmente realizado através de lixiviação ou extração. Este tipo de determinação é muitas vezes denominado na literatura como especiação. O termo especiação química, segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), é a distribuição de um elemento entre espécies químicas definidas em um sistema. Em outras palavras, especiação é a determinação das formas bem definidas de um elemento químico, considerando as espécies complexadas e não complexadas e a distinção entre os diferentes estados de oxidação deste elemento (LADEIRA *et al.*, 2014). Os esquemas de extrações sequenciais, do inglês *sequential extractions schemes* (SES), não distinguem os diferentes estados de oxidação das espécies e por isso o termo especiação é erroneamente utilizado na literatura como sinônimo de esquema de extração sequencial, levando a interpretações incorretas sobre os resultados gerados por esse método. O esquema de extração sequencial permite conhecer as espécies que são lixiviadas em extratores que simulam diferentes ambientes químicos. A determinação

de metais por extração também pode ser encontrada na literatura com a denominação de “fracionamento”, do original em inglês “*fractionation*” (QUEVAUVILLER, 2002).

Há uma grande variedade de protocolos propostos na literatura para avaliar o impacto ambiental de metais potencialmente tóxicos em amostras de sedimentos e solos. Estes podem ser classificados em dois grupos: (I) protocolos de extração (ou lixiviação) simples que utilizam somente um reagente e (II) protocolos que utilizam esquemas de extrações sequenciais. Segundo Ferreira (2003) os protocolos do tipo I fornecem informações sobre as diferentes formas químicas do elemento e consistem de uma sucessão de etapas, como: extração com um único reagente, derivatização, separação das espécies (especiação) e detecção. Já os protocolos do tipo II, esquema de extração sequencial, possibilitam que as formas extraíveis dos metais sejam determinadas, sendo uma excelente ferramenta para prever a longo prazo a distribuição, mobilidade e disponibilidade desses elementos e os riscos de contaminação ao meio ambiente.

No esquema de extração sequencial, a amostra é tratada com uma sucessão de reagentes, denominados extratores. Cada extrator sequencialmente adicionado simula um ambiente químico de natureza distinta e mais drástica que a anterior (LIMA *et al.*, 2001), a extração inicia com um extrator de força leve/moderada e aumenta gradativamente a cada fase, finalizando com um extrator forte, como por exemplo, um ácido concentrado.

Os protocolos de extração única possuem a vantagem de serem rápidos e simples na sua execução, em contrapartida esses métodos possuem a dificuldade de encontrar um único reagente que seja efetivo na dissolução quantitativa dos metais sem destruir a matriz. Comparativamente, as extrações sequenciais são protocolos mais extensos que demandam maior quantidade de tempo na sua execução, porém possuem a vantagem de prover informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte do metal (TESSIER *et al.*, 1979).

Na literatura há diferentes protocolos de extrações sequenciais para determinação de metais em amostras, estes protocolos em sua maioria são variações daqueles propostos por Chester e Hughes (1967) e Tessier e colaboradores (1979)

(MARIN *et al.*, 1997). O protocolo proposto por Tessier e colaboradores (1979) consiste em cinco etapas sequenciais e foi proposto para determinação de cádmio, cobalto, cobre, níquel, chumbo, zinco, ferro e manganês e tem sido aplicado em amostras de solos, sedimentos e lodo de esgoto, do inglês *sewage sludge*. O protocolo proposto originalmente pela *Community Bureau of Reference* (BCR) consiste na separação dos metais em três etapas sequenciais, e foi proposto visando uniformizar e harmonizar os diferentes esquemas de extração propostos na literatura para a determinação de cobre, cádmio, cromo, chumbo, níquel e zinco em amostras de solos, sedimentos, lodo de esgoto e resíduos industriais contaminados (FILGUEIRAS *et al.*, 2002).

Os dois esquemas de extração sequencial mencionados foram comparados em algumas literaturas e demonstrou-se que o método Tessier possui maior capacidade de extração para alguns metais em amostras de solos e sedimentos. López-Sánchez e colaboradores (1993) observaram que a extração pelo método Tessier modificado obteve maiores concentrações de chumbo em amostras de solos e de níquel e chumbo em sedimentos quando comparadas a extração pelo método BCR para as mesmas amostras. Segundo Figueiras e colaboradores (2002), apesar da maior eficiência do método Tessier demonstrada em algumas literaturas, também foi observada em técnicas analíticas como FAAS, ICP AES e GFAAS, maiores efeitos de interferência de matriz no método Tessier que pelo método BCR, sendo necessária utilizar correções para interferência de matriz e método de adição padrão, que aumenta o tempo de análise. Por ser um dos mais antigos e ter comprovada utilização na literatura para uma diversidade de amostras de solos e sedimentos, o método Tessier foi utilizado no presente estudo.

A primeira etapa do método Tessier é denominada de Fração Trocável, nesta etapa trata-se a amostra com uma solução de cloreto de magnésio, por ser um reagente eficaz na dessorção de metais que são fracamente retidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática fraca (LIMA *et al.*, 2001; MARIN *et al.*, 1997; DAVIDSON *et al.*, 1994; THOMAS *et al.*, 1994). Metais facilmente liberados em processos de troca iônica e metais co-precipitados com carbonatos também podem ser extraídos nessa fase.

A segunda etapa denominada “Ligado a Carbonatos”, também encontrada na literatura como Fração solúvel em Ácido fraco, consiste em tratar a amostra com uma solução tampão de ácido acético e acetato de sódio em pH 5,0. Os metais extraídos nessa fase são aqueles que caracteristicamente precipitam ou co-precipitam com os carbonatos. A acidificação do meio com ácido acético garante a dissolução do carbonato e liberação dos metais sem atacar a matéria orgânica. Além disso, o ácido acético tem o papel de simular as condições inadequadas mais comuns de deposição, onde resíduos são colocados em conjunto com resíduos orgânicos domiciliares em lixões (RAPOSO, 2001), bem como condições ambientais adversas, como a chuva ácida.

A terceira etapa denominada “Ligado a óxidos de Fe-Mn”, consiste em tratar a amostra com cloreto de hidroxilamônio. Este reagente cria um ambiente redutor, em que os metais ligados a óxidos de manganês e de ferro são caracteristicamente instáveis e a adição de hidroxilamônio altera o potencial redox (Eh) do sistema, o que pode ocasionar a dissolução desses óxidos, liberando os metais adsorvidos (FERREIRA, 2003). Esta fase simula a disponibilidade de metais no solo em condições de um ambiente redutor.

A quarta etapa denominada “Ligado à matéria orgânica” consiste em tratar a amostra com peróxido de hidrogênio e acetato de amônio. A adição de peróxido de hidrogênio ao meio cria um ambiente oxidante propício para degradação da matéria orgânica, extraindo os metais solúveis ligados a esse componente (FERREIRA, 2003), enquanto o acetato de amônio impede que haja re-adsorção dos metais extraídos ao substrato oxidado (FILGUEIRAS *et al.*, 2002). Espera-se que metais potencialmente tóxicos associados à fase orgânica permaneçam por muito tempo no solo, porém estes metais podem adquirir mobilidade em processos de degradação com agentes oxidantes, ambiente simulado nesta fase.

A quinta e última etapa é denominada “Residual”, nesta fração a utilização de extratores ácidos tem como objetivo desprender os metais que estão mais fortemente presos à matriz, presentes dentro da estrutura cristalina do mineral em estudo. Esses metais residuais não são facilmente extraídos no meio ambiente em condições normais (FERREIRA, 2003). A escolha deste extrator é específica para as

necessidades de cada matriz. Para a matriz do pó de lâmpada fluorescente, foi relatada na literatura por Ferreira (2018), a eficiência dos seguintes extratores combinados: ácido clorídrico, ácido fluorídrico e ácido perclórico.

A tabela a seguir resume os extratores utilizados em cada fase do protocolo proposto por Tessier, sua principal função e o ambiente químico simulado/ tipo de metal extraído em cada fase.

Tabela 9. Etapas do protocolo proposto por Tessier.

Fase	Denominação	Extrator	Ambiente simulado
1ª fase	Fração Trocável	Reagente eficaz na dessorção de metais fracamente retidos na superfície	Metais facilmente liberados em troca-iônica
2ª fase	Ligada a carbonatos ou ácido fraco	Acidificação do meio dissolve o carbonato e libera metais sem atacar a matéria orgânica	Chuva-ácida
3ª fase	Ligado a óxidos de Fe-Mn	Extrator com poder redutor que dissolve óxidos de Fe-Mn liberando metais adsorvidos	Ambiente redutor
4ª fase	Ligado a matéria orgânica	Agente oxidante degrada a matéria orgânica	Ambiente oxidante
5ª fase	Residual	Ataque com ácidos fortes para desprender metais presentes dentro da estrutura cristalina	Condições extremas que não ocorrem naturalmente no meio ambiente

2.7 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

A determinação de metais pode ser feita através de diversas técnicas analíticas como por exemplo: Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), Espectrometria de Emissão óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Dentre estas, a AAS é uma das ferramentas mais utilizadas na química analítica por ser uma técnica simples, de fácil manuseio, alta sensibilidade, com baixos limites de detecção e que possui custos mais baixos quando comparadas ao ICP OES e ICP-MS.

Há dois tipos de AAS: a Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS) e a Espectrometria de Absorção Atômica em forno de grafite (GFAAS). A segunda possui limites de detecção superiores à primeira, porém quando há grandes concentrações do analito presente na amostra, a FAAS é uma escolha adequada por ter a vantagem de ser mais rápida e simples de manuseio (HILL; FISCHER, 2017).

Na espectrometria por absorção atômica, uma amostra, geralmente no estado líquido, é aspirada por um nebulizador através do efeito Venturi. O líquido ao entrar em contato com os gases da chama, é dividido em pequenas gotículas, formando um aerossol líquido-gás com partículas inferiores a 5-10 μm (OKAMURA *et al.*, 2014). Após formado o aerossol, a amostra é carregada pelos gases até o queimador onde ela é evaporada, vaporizada e atomizada (Figura 5). O analito formado absorve energia da luz incidente, que provoca a excitação de um elétron do estado fundamental para o estado excitado. A energia absorvida é proporcional à concentração deste analito. Os elementos possuem linhas de absorção características no espectro.

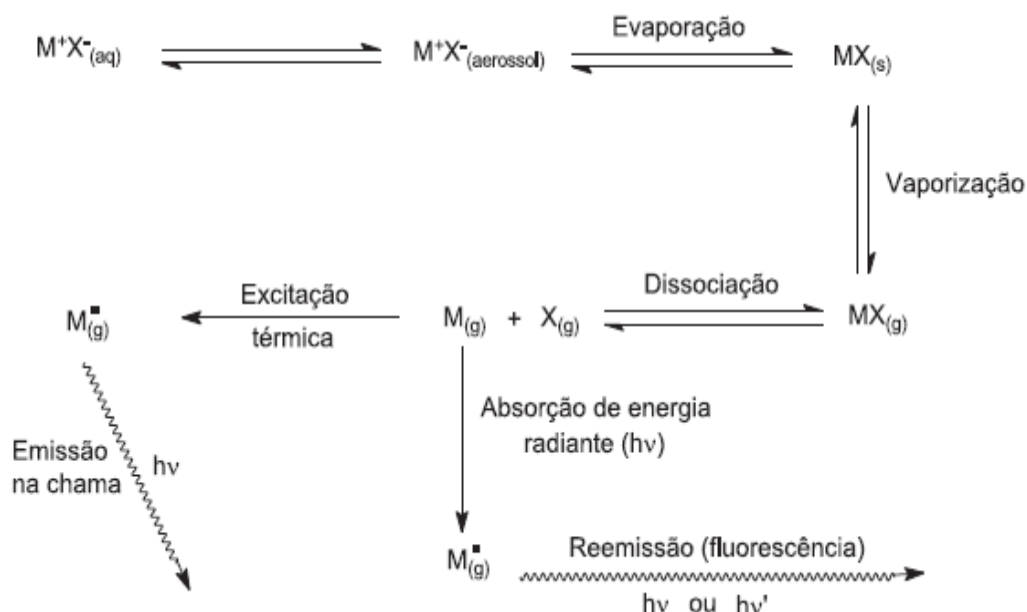


Figura 5. Esquema das transformações físico-químicas que ocorrem na chama (Adaptado de OKAMURA *et al.*, 2004).

3 OBJETIVO GERAL

Avaliar a disponibilidade no meio ambiente dos metais cobre, chumbo, zinco, níquel, cádmio e manganês presentes em resíduos de lâmpadas fluorescentes utilizando o esquema de extração sequencial.

3.1 Objetivos específicos

- Aplicar o método de extração sequencial baseado no procedimento proposto por Tessier e colaboradores (1979) no material em estudo;
- Quantificar os metais lixiviados: cobre, níquel, manganês, chumbo, zinco e cádmio após os procedimentos de extração sequencial através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS);
- Avaliar a periculosidade do resíduo de pó de lâmpada fluorescente e sua possível toxicidade ao meio ambiente, considerando a mobilidade e disponibilidade de cada elemento estudado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumental

Uma Mesa Agitadora/Incubadora Shaker foi utilizada para realização das extrações sequenciais. A temperatura utilizada foi igual a 25°C e a velocidade angular igual a 238 rpm. Uma centrífuga ZTU422 COEL foi utilizada para separar o sobrenadante nas extrações sequenciais. A velocidade máxima utilizada foi de 3600 rpm. Um Banho Maria para Sorologia 60/105- Quimis foi utilizado para o controle da temperatura durante as extrações sequenciais.

O equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica contraAA 300 da Analytik Jena foi utilizado para quantificar os metais em cada fase. A Tabela 10 apresenta as condições de operação da FAAS utilizado para a determinação da concentração total dos elementos em cada fase estudada da extração sequencial.

Tabela 10. Condições operacionais do equipamento de espectrometria de absorção atômica contraAA 300.

Lâmpada	Xenônio
Gás	Acetileno
Detector	CCD*
Monocromador	Monocromador duplo Echelle
Faixa de comprimento de onda (nm)	185 – 900
Elementos analisados	Cu, Pb, Zn, Ni, Cd, Mn

*CCD: Dispositivo de carga acoplada

4.2 Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções utilizadas nas etapas da extração sequencial foram preparadas utilizando água purificada (resistividade de 18,2 MΩ.cm), obtida por um sistema de osmose reversa, acoplado a um ultrapurificador, ambos da MILLIPORE e

reagentes de grau analítico (P.A.). Na Tabela 11 encontram-se listados os reagentes utilizados no preparo das soluções utilizadas em cada fase da extração:

Tabela 11. Reagentes utilizados no preparo das soluções extratoras de cada fase.

Fase	Reagente	Solução Extratora
1	Cloreto de magnésio P.A Vetec	MgCl ₂ 1 mol L ⁻¹
2	Acetato de sódio P.A Merck Ácido acético glacial P.A Tedia	NaOAc 1 mol L ⁻¹ HOAc P.A.
3	Cloreto de hidroxilamônio P.A Vetec	NH ₂ OH.HCl 0,04 mol L ⁻¹ em 25% HOAc
4	Acetato de amônio P.A Quimex Ácido nítrico 65% P.A Quimex. Peróxido de hidrogênio P.A Isofar	HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ NH ₄ OAc 3,2 mol L ⁻¹ em 20% HNO ₃ H ₂ O ₂ P.A.
5	Ácido clorídrico P.A Alphatec Ácido fluorídrico ≥ 40% P.A Vetec Ácido perclórico 70% P.A Reagen	HCl P.A. HF P.A. HClO ₄ P.A.

O resíduo de pó de lâmpada cedido pela Apliquim Brasil Recicle foi utilizado em todas as análises após tratamento térmico em mufla realizado por nosso grupo de pesquisa para eliminar o mercúrio residual presente nas amostras. A concentração residual de mercúrio na amostra após tratamento foi de 3 mg.Kg⁻¹.

4.3 Procedimentos

4.3.1 Extração sequencial Tessier modificado

Em um tubo de polipropileno de fundo cônico com capacidade de 50 mL foi medida uma massa de aproximadamente 1,0 g (0,1 mg) da amostra de pó de lâmpada. Em seguida, foi realizado o procedimento esquematizado na Figura 5 (pág. 38). O método de extração sequencial proposto por Tessier *et al.* (1979) foi utilizado com uma modificação na composição da mistura extratora na fase 5 – residual. A mistura de HF/HClO₄ proposta por Tessier *et al.* (1979) foi substituída pela digestão com HCl e mistura de HF/HClO₄.

As extrações sequenciais foram realizadas em tubos de polipropileno de fundo cônico e a agitação foi realizada na Incubadora Shaker. Para cada fase da extração sequencial, a separação do sobrenadante foi feita em uma centrífuga à 3600 rpm, durante 30 min. O sobrenadante foi retirado com pipeta pasteur e encaminhado para análise por FAAS. Ao resíduo foram adicionados 8,00 mL de água ultrapura para remover eventuais resíduos do extrator, e depois de centrifugada durante 30 min, a água de lavagem foi descartada e o resíduo encaminhado para a etapa seguinte. Todas as etapas da extração foram feitas em triplicatas (n=3) e com um controle (branco) das amostras. Na etapa de aquecimento, a temperatura foi controlada utilizando-se um Banho Maria para Sorologia 60/105 da Quimis.

Os volumes dos extratores utilizados em cada fração foram de 8,00 mL nas frações 1 e 2, e de 20,00 mL nas frações 3 e 4, seguindo o procedimento proposto por Tessier e colaboradores (1979). Na fração 5 foi realizado um ataque ácido. Inicialmente adicionou-se 10 mL de HCl concentrado P.A, aqueceu-se em chapa de aquecimento até fervura. As amostras foram arrefecidas e em seguida adicionou-se 5 mL de HClO₄ 70% P.A e 20 mL de HF >40% P.A. A mistura foi aquecida até secura total e o resíduo foi solubilizado pela adição de 2,5 mL de HCl P.A. A solução resultante foi transferida para balão de 50 mL e os volumes aferidos com água ultrapura. Todas as frações foram filtradas em membrana Millipore Millex – HV de 0,45 µm.

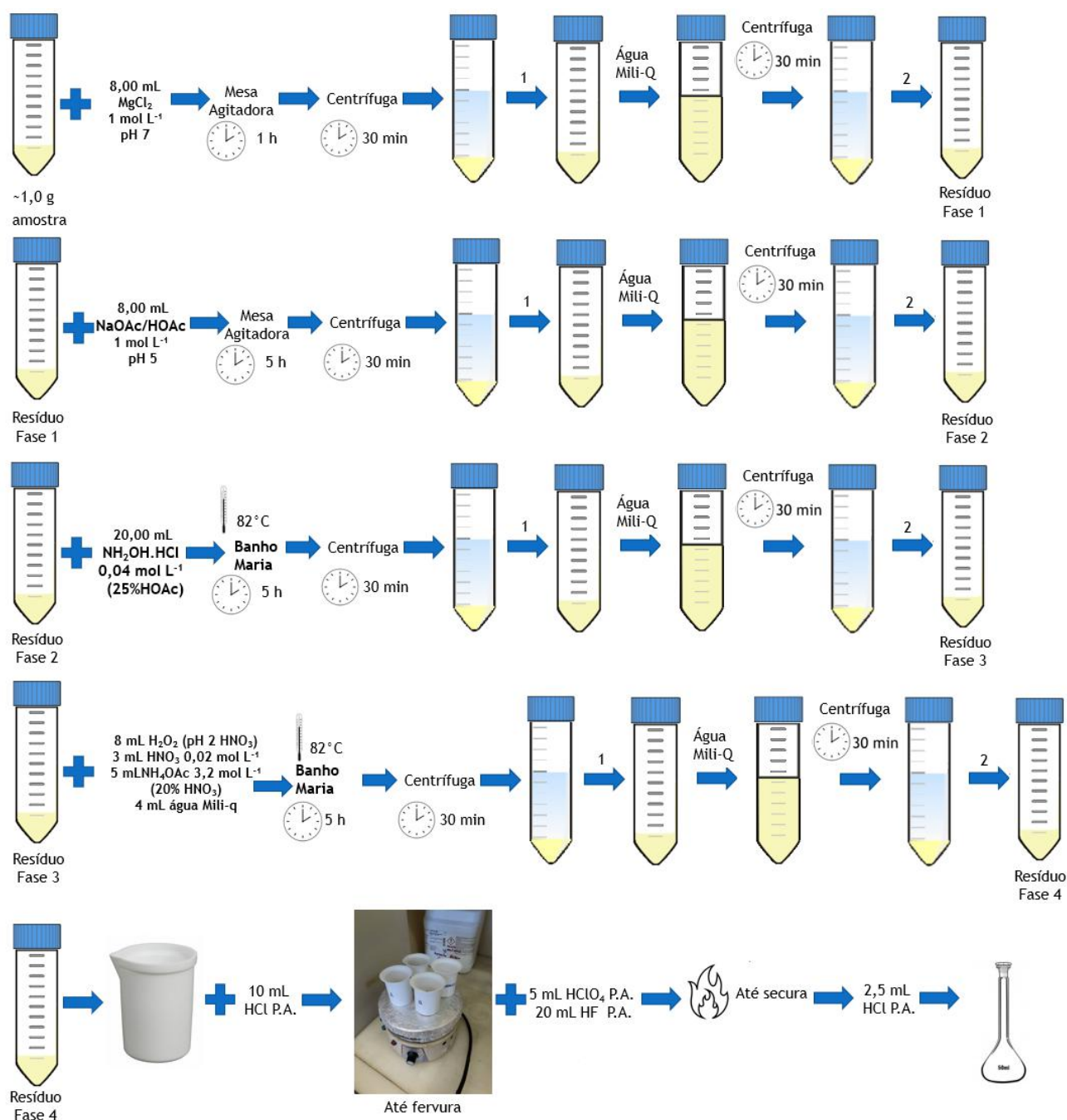


Figura 6. Esquema Extração sequencial Tessier modificado na Fase 5.

Na Figura 6 o sobrenadante simbolizado pelo número 1 foi coletado e analisado no espectrômetro de absorção atômica, enquanto a água de lavagem (sobrenadante 2) foi descartada.

4.3.2 Digestão total das amostras de resíduo de lâmpadas fluorescentes

A digestão total da amostra foi realizada para comparação dos resultados obtidos a partir do somatório das frações com os resultados obtidos neste procedimento.

Em um bécher de teflon foi medida uma massa de aproximadamente 1,0 g de amostra, e em seguida foi realizado o mesmo procedimento de digestão da Fase 5 - Residual (item 4.3.1). Após a ressolubilização em HCl 5% a solução foi filtrada em membrana de 0,45 μm e a amostra foi encaminhada para leitura no equipamento de espectrometria de absorção atômica. As digestões foram realizadas em triplicatas ($n=3$) e o branco também foi analisado na FAAS.

4.3.3 Determinação da concentração total dos elementos por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS)

Para determinar a concentração total dos metais cobre, chumbo, zinco, níquel, cádmio e manganês preparou-se uma solução padrão mista com esses elementos na concentração de 40, 100, 30, 100, 20 e 40 mg.L^{-1} , respectivamente. A partir desta solução mãe, foram feitas diluições para construção da curva analítica para cada elemento. Na Tabela 12 encontram-se as concentrações de cada ponto da curva analítica e a linha de maior sensibilidade escolhida para leitura de cada elemento.

Tabela 12. Concentrações da curva analítica de cada elemento analisado.

Elemento	Linha (nm)	Ponto 1 (mg.L⁻¹)	Ponto 2 (mg.L⁻¹)	Ponto 3 (mg.L⁻¹)	Ponto 4 (mg. L⁻¹)	Ponto 5 (mg. L⁻¹)	Ponto 6 (mg.L⁻¹)
Cu	324	0,04	0,20	0,36	0,52	0,68	0,84
Pb	217	0,10	0,50	0,90	1,30	1,70	2,10
Zn	213	0,03	0,15	0,27	0,39	0,51	0,63
Ni	232	0,10	0,50	0,90	1,30	1,70	2,10
Cd	228	0,02	0,10	0,18	0,26	0,34	0,42
Mn	279	0,04	0,20	0,36	0,52	0,68	0,84

Estas concentrações foram escolhidas a partir de testes anteriores que mostraram uma boa linearidade dentro destas faixas de concentrações para cada elemento.

A fim de eliminar interferências da matriz na análise, todas as curvas foram feitas utilizando como diluente os extratores utilizados para cada fase da extração. Para a determinação de manganês foi utilizado o método de adição padrão para quantificação das cinco fases, devido à grande interferência observada do magnésio presente no extrator e na matriz com este elemento. Para o manganês a curva analítica utilizada foi obtida utilizando amostra com adição dos pontos 2, 3, 4 e 5 da curva analítica para o manganês descrita na Tabela 12, mantendo o mesmo fator de diluição na amostra para cada ponto da curva. As quantidades adicionadas em balões volumétricos de 5 mL dos padrões dos pontos 2, 3, 4 e 5 são respectivamente: 25, 45, 65 e 85 µL. O fator de diluição da amostra variou para cada fase da extração. A concentração de zinco na Fase 4 também foi determinada utilizando método de adição padrão devido a interferência detectada nesta fase para o zinco. Similar ao realizado para o manganês foi feita a diluição da amostra utilizando o mesmo fator de diluição para cada ponto e adicionou-se 25, 45, 65 e 85 µL dos pontos 2, 3, 4 e 5 da curva analítica do zinco presente na tabela 12.

Para leitura de cada fase utilizou-se como referência água ultrapura e como branco a mistura de extratores utilizada em cada fase com pH ajustado quando este era necessário, de acordo com o protocolo proposto por Tessier.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação da concentração total dos metais por FAAS

Os resultados obtidos a partir das curvas analíticas construídas segundo o item 4.3.3 para cada fase e para cada elemento encontram-se nas Tabelas 13 a 18 a seguir.

Tabela 13. Resultados obtidos para os elementos presentes em LF em análise por FAAS na Fase 1 - Íons Trocáveis.

Fase 1 – Íons Trocáveis						
Elemento	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Mn
Faixa linear (mg.L⁻¹)	0,04 – 0,84	0,10 – 2,10	0,03 – 0,63	0,10 – 2,10	0,02 - 0,42	0,04 - 0,84
Concentração (mg.Kg⁻¹)	1,24 ± 0,01	Abaixo da curva	Abaixo da curva	Abaixo da curva	2,90 ± 0,05	19,4 ± 0,5
RSD%	1,19	-	-	-	1,56	2,39
Sensibilidade (L.mg⁻¹)	0,1554	0,0406	0,4274	0,0783	0,3332	0,2485
Coeficiente de Determinação	0,9969	0,9933	0,9912	0,9955	0,9945	0,9979

Tabela 14. Resultados obtidos para os elementos presentes em LF em análise por FAAS na Fase 2 - Solúvel em ácido fraco.

Fase 2 – Solúvel em ácido fraco						
Elemento	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Mn
Faixa linear (mg.L⁻¹)	0,04 – 0,84	0,10 – 2,10	0,03 – 0,63	0,10 – 2,10	0,02- 0,42	0,04- 0,84
Concentração (mg.Kg⁻¹)	55,7 ± 3,6	5,59 ± 0,27	31,4 ± 2,8	5,73 ± 0,55	11,5 ± 0,9	21,1 ± 1,6
RSD%	6,46	4,90	8,83	9,68	8,14	7,40
Sensibilidade (L.mg⁻¹)	0,1623	0,0481	0,4362	0,0817	0,3355	0,2524
Coeficiente de Determinação	0,9961	0,9960	0,9858	0,9928	0,9953	0,9980

Tabela 15. Resultados obtidos para os elementos presentes em LF em análise por FAAS na Fase 3 - Ambiente Redutor.

Fase 3 – Ambiente Redutor						
Elemento	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Mn
Faixa linear (mg.L⁻¹)	0,04 – 0,84	0,10 – 2,10	0,03 – 0,63	0,10 – 2,10	0,02- 0,42	0,04- 0,84
Concentração (mg.Kg⁻¹)	15,6 ± 0,5	14,5 ± 1,4	20,3 ± 1,8	12,2 ± 0,6	15,9 ± 1,0	46,8 ± 0,9
RSD%	3,52	9,56	8,72	4,77	6,10	1,94
Sensibilidade (L.mg⁻¹)	0,2022	0,0539	0,5209	0,0946	0,3632	0,2152
Coeficiente de Determinação	0,9998	0,9994	0,9978	0,9994	0,9988	0,9972

Tabela 16. Resultados obtidos para os elementos presentes em LF em análise por FAAS na Fase 4 - Ambiente Oxidante.

Fase 4 – Ambiente Oxidante						
Elemento	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Mn
Faixa linear (mg.L⁻¹)	0,04 – 0,84	0,10 – 2,10	0,03 – 0,63	0,10 – 2,10	0,02- 0,42	0,04- 0,84
Concentração (mg.Kg⁻¹)	31,7 ± 2,9	4,82 ± 0,61	29,0 ± 0,9	3,85 ± 0,13	17,4 ± 0,3	79,2 ± 3,8
RSD%	9,05	12,7	3,11	3,36	1,93	4,79
Sensibilidade (L.mg⁻¹)	0,1691	0,0471	0,5990	0,078	0,3119	0,2263
Coeficiente de Determinação	0,9973	0,9995	0,9970	0,9925	0,9966	0,9957

Tabela 17. Resultados obtidos para os elementos presentes em LF em análise por FAAS na Fase 5 - Residual.

Fase 5 – Residual						
Elemento	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Mn
Faixa linear (mg.L⁻¹)	0,04 – 0,84	0,10 – 2,10	0,03 – 0,63	0,10 – 2,10	0,02- 0,42	0,04- 0,84
Concentração (mg.Kg⁻¹)	18,2 ± 1,4	1402 ± 53	24,1 ± 0,9	5,13 ± 0,73	16,3 ± 1,2	2774 ± 36
RSD%	7,92	3,75	3,61	14,2	7,37	1,28
Sensibilidade (L.mg⁻¹)	0,2062	0,0644	0,5027	0,0977	0,4147	0,2708
Coeficiente de Determinação	0,9997	0,9989	0,9953	0,9983	0,9982	0,9987

Tabela 18. Resultados obtidos para os elementos presentes em LF em análise por FAAS para a Digestão Total.

Digestão Total						
Elemento	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Mn
Faixa linear (mg.L⁻¹)	0,04 – 0,84	0,10 – 2,10	0,03 – 0,63	0,10 – 2,10	0,02- 0,42	0,04- 0,84
Concentração (mg.Kg⁻¹)	135 ± 7	1550 ± 69	104 ± 1	34,9 ± 2,0	73,1 ± 1,1	3134 ± 155
RSD%	4,96	4,43	1,04	5,70	1,47	4,94
Sensibilidade (L.mg⁻¹)	0,2179	0,0644	0,5481	0,1023	0,4161	0,2660
Coeficiente de Determinação	0,9999	0,9989	0,9960	0,9988	0,9981	0,9975

A Tabela 19 apresenta as concentrações obtidas dos elementos analisados em cada fase.

Tabela 19. Concentrações extraídas de cada elemento analisado em cada fase do esquema de extração sequencial.

Fase	Concentração extraída (mg.Kg ⁻¹)					
	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	Mn
Trocável	1,24 ± 0,01	-	-	-	2,90 ± 0,05	19,4 ± 0,5
Ácido Fraco	55,7 ± 3,6	5,59 ± 0,27	31,4 ± 2,8	5,73 ± 0,55	11,5 ± 0,9	21,1 ± 1,6
Redutor	15,6 ± 0,5	14,5 ± 1,4	20,3 ± 1,8	12,2 ± 0,6	15,9 ± 1,0	46,8 ± 0,9
Oxidante	31,7 ± 2,9	4,82 ± 0,61	29,0 ± 0,9	3,85 ± 0,13	17,4 ± 0,3	79,2 ± 3,8
Residual	18,2 ± 1,4	1402 ± 53	24,1 ± 0,9	5,13 ± 0,73	16,3 ± 1,2	2774 ± 36
Digestão Total	135 ± 7	1550 ± 69	104 ± 1	34,9 ± 2,0	73,1 ± 1,1	3134 ± 155

É possível observar nos gráficos a seguir as porcentagens extraídas dos elementos em estudo de cada elemento em cada fase do esquema de extração sequencial:

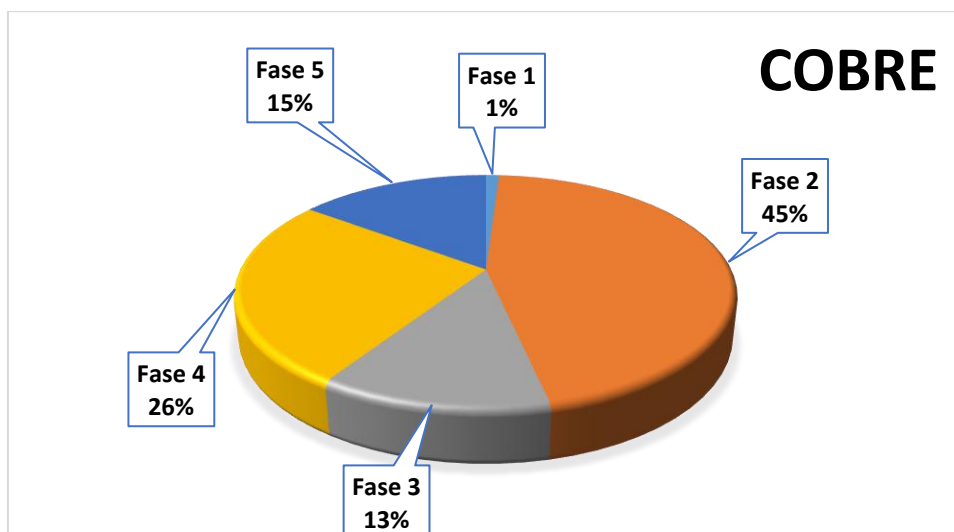


Figura 7. Fração de cobre extraída em cada fase do esquema de extração sequencial.

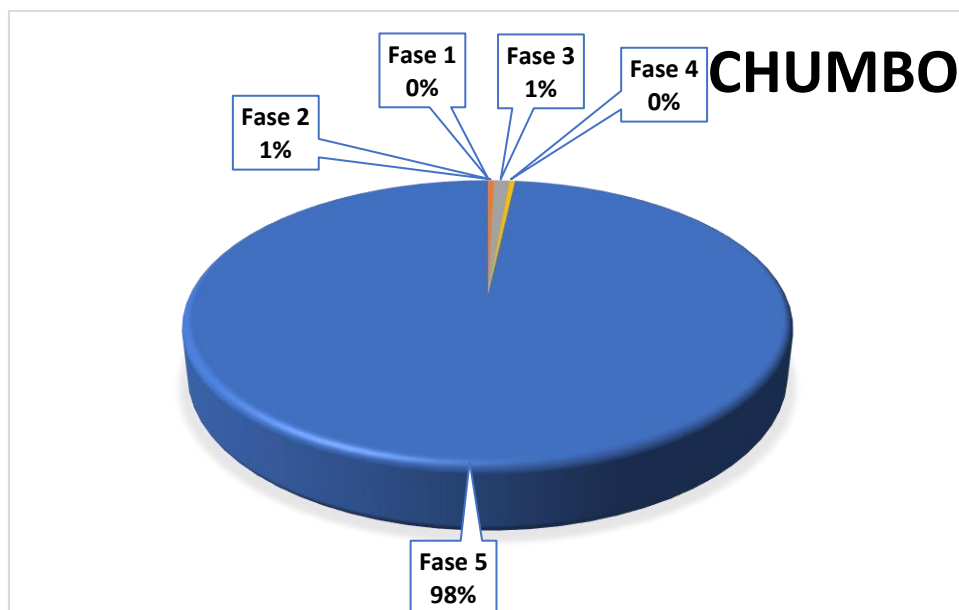


Figura 8. Fração de chumbo extraída em cada fase do esquema de extração sequencial.

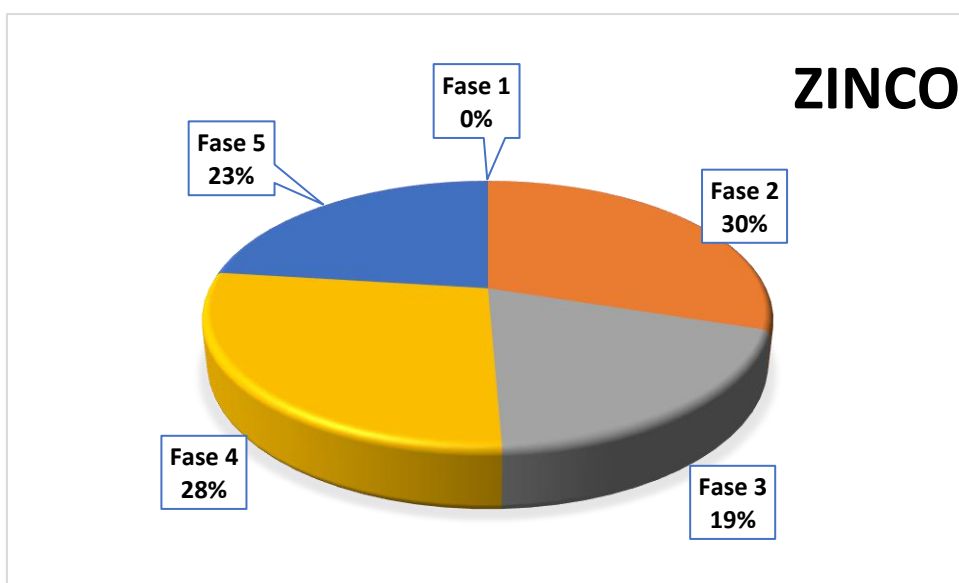


Figura 9. Fração de zinco extraída em cada fase do esquema de extração sequencial.

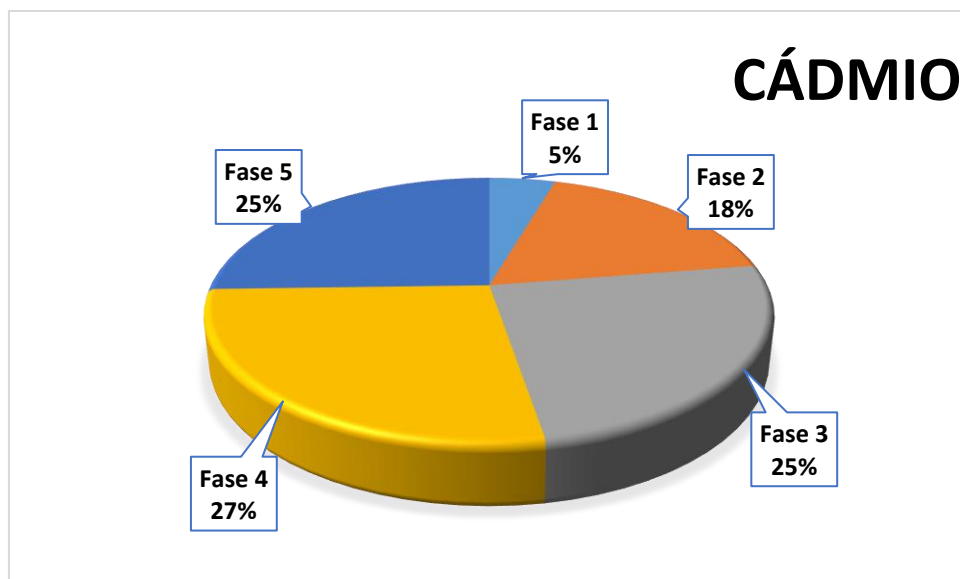


Figura 10. Fração de cádmio extraída em cada fase do esquema de extração sequencial.

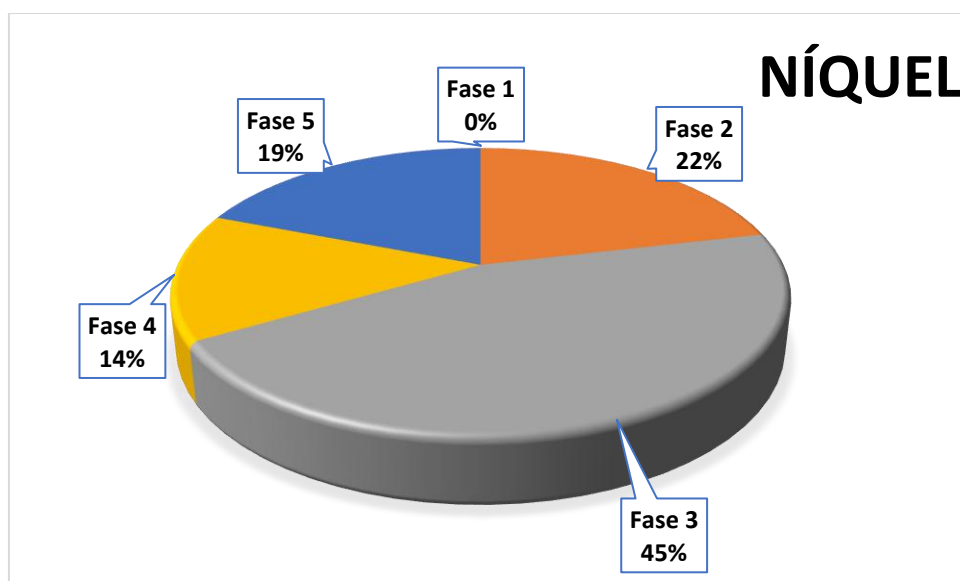


Figura 11. Fração de níquel extraída em cada fase do esquema de extração sequencial.

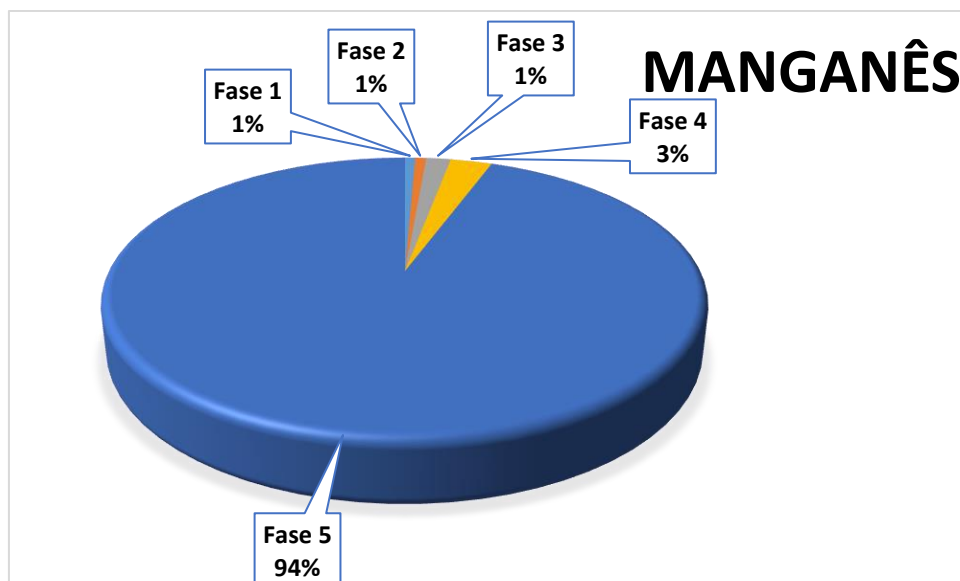


Figura 12. Fração de manganês extraída em cada fase do esquema de extração sequencial.

Pode-se observar que dentre os seis elementos estudados apenas o cádmio apresentou recuperação de extração maior ou igual a 5% na Fase 1, indicando que a baixa força do extrator não é suficiente para desprender e mobilizar os outros elementos.

Já na Fase 2, com extrator ácido fraco, uma condição que poderia simular na natureza condições de chuva ácida, observa-se que 45% do cobre foi extraído, seguido de 30% zinco, 22% níquel e 18% cádmio. Esses dados indicam que esses elementos possuem maior disponibilidade e probabilidade de estarem em sua forma livre para contaminar o solo nas condições simuladas pela Fase 2. Em contrapartida, apenas 1% de chumbo e de manganês foram extraídos nessa fase, indicando a menor mobilidade e consequentemente disponibilidade desses elementos no solo.

Na Fase 3, em condições que simulariam um ambiente redutor, houve solubilização de 45% níquel, seguido de 25% de cádmio, 19% zinco e 13% de cobre. Novamente, chumbo e manganês tiveram apenas 1% de extração nessa fase.

Na Fase 4, em condições que simulam um ambiente oxidante, extraiu-se 28% de zinco, 27% de cádmio, 26% de cobre, 14% de níquel, 3% de manganês e praticamente 0% de chumbo.

Na Fase 5, em condições drásticas com ataque ácido forte extraiu-se 98% de chumbo, 94% de manganês, 25% de cádmio, 23% de zinco, 19% de níquel e 15% de cobre. Não é esperado que os metais extraídos em sua maior parte nesta fase sejam

extraídos em condições existentes na natureza e, portanto, é possível analisar que o chumbo e o manganês presentes no pó de lâmpada apesar de estarem em elevadas concentrações na amostra, não se encontram tão disponíveis para contaminar o solo quanto os outros elementos analisados.

Considerando as concentrações de cada elemento, as frações sequencialmente extraídas podem ser ordenadas por:

- Cobre: ácido fraco > oxidante > residual > redutor >> trocável.
- Chumbo: residual >> redutor > ácido fraco > oxidante > trocável.
- Zinco: ácido fraco > oxidante > residual > redutor >> trocável.
- Cádmio: oxidante > residual \approx redutor > ácido fraco > trocável.
- Níquel: redutor > ácido fraco > residual > oxidante >> trocável.
- Manganês: residual > oxidante > redutor > ácido fraco > trocável.

A concentração dos elementos extraídos na digestão total (Dt) foram comparadas com a concentração obtida no somatório das frações individuais e calculou-se a porcentagem de recuperação obtida, de acordo com a equação 1:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\sum \text{frações individuais}}{Dt} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

O desvio padrão (s) da soma das frações foi calculado utilizando a equação 2.

$$s_{\text{somatório}} = \sqrt{s_{\text{fração 1}}^2 + s_{\text{fração 2}}^2 + s_{\text{fração 3}}^2 + s_{\text{fração 4}}^2 + s_{\text{fração 5}}^2} \quad (\text{Equação 2})$$

Tabela 20. Valores de recuperação obtidos para cada elemento.

Elemento	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Mn
\sum frações (mg.Kg ⁻¹)	122 \pm 5	1427 \pm 53	105 \pm 4	64,0 \pm 1,8	26,9 \pm 1,1	2941 \pm 36
Digestão Total (mg.Kg ⁻¹)	135 \pm 7	1550 \pm 69	104 \pm 1	73,1 \pm 1,1	34,9 \pm 2,0	3134 \pm 155
Recuperação (%)	90,6	92,1	101	87,6	77,0	93,8

De acordo com USEPA (1987) uma faixa de recuperação satisfatória é de 75 - 125% para matrizes inorgânicas como as das LF. Todos os elementos encontram-se dentro dessa faixa. Os resultados obtidos para digestão total e para o somatório das frações foram comparados estatisticamente aplicando-se o teste F. Todos os elementos demonstraram para $n=3$ e nível de confiança de 95% uma variância homogênea. Considerando uma variância homogênea foi aplicado o teste t. Todos os elementos estudados foram estatisticamente semelhantes com exceção de níquel e cádmio, para um nível de confiança de 95% e $n=3$, indicando que os métodos fornecem resultados semelhantes. Apesar dos resultados de níquel e cádmio serem estatisticamente diferentes, estes possuem recuperação satisfatória. Essa diferença estatística para o níquel e cádmio é proveniente do trabalho laborioso do esquema de extração sequencial, que possui perdas devido as sucessivas etapas do procedimento, o que é refletido nas porcentagens de recuperação obtidas. As perdas inerentes ao processo ficam mais evidentes para os elementos cuja concentração é menos expressiva na matriz. Para elementos em grandes concentrações como chumbo e manganês as perdas das etapas sucessivas são menos expressivas em comparação ao excesso desses elementos na matriz, portanto, o tratamento estatístico aplicado não é afetado significativamente por essas perdas, diferentemente do que ocorre para elementos menos abundantes no pó de lâmpada.

Os dados obtidos mostram que na matriz do pó de lâmpada estudada há capacidade de mobilização para o solo de metais potencialmente tóxicos. A probabilidade de contaminação do solo não depende, porém, apenas da concentração total do metal disponível, ela depende também das condições e propriedades físico-químicas do solo onde o metal será depositado (OHAJINWA *et al.*, 2018). Por exemplo, solos com pHs mais baixos tendem a aumentar a mobilidade e disponibilidade dos metais para áreas próximas, o que aumenta as chances de contaminação de lençóis aquáticos, prejudicando o crescimento e nutrição de plantas, contaminando alimentos e se acumulando nos organismos que os ingerem.

A concentração de cada elemento extraído na fase 2 onde as condições simuladas seriam as mais passíveis de ocorrência na natureza, foi comparada com os valores máximos permitidos pela resolução CONAMA nº 396 na tabela a seguir.

Tabela 21. Valores obtidos na extração sequencial (Fase 2) comparados aos valores máximos permitidos pela resolução CONAMA nº 396.

Elemento	Uso Preponderante da água				*Extração sequencial
	Consumo Humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação	
	mg L ⁻¹				mg L ⁻¹
Cd	0,005	0,05	0,01	0,005	1,44
Pb	0,01	0,1	5	0,05	0,698
Cu	2	0,5	0,2	1	6,96
Mn	0,1	0,05	0,2	0,1	2,63
Ni	0,02	1	0,2	0,1	0,716
Zn	5	24	2	5	3,93

* Condições da Extração sequencial Fase 2: massa de amostra 1,0 g e volume de extrator de 8,00 mL.

Pode-se observar que inclusive para o chumbo e manganês que foram extraídos em sua maior parte na fase residual, que em apenas 1,0 g de pó de lâmpada os níveis desses elementos estão acima do valor máximo permitido na água pela resolução CONAMA. Por exemplo, para consumo humano os níveis de cádmio, chumbo, cobre, manganês e níquel estão muito acima do permitido, apenas o zinco se encontra dentro do limite máximo permitido. Isso indica que caso os resíduos de LF sejam descartados em um solo e venham a contaminar águas subterrâneas, que essas águas estariam com níveis de toxicidade prejudiciais ao consumo humano, a dessedentação de animais, a irrigação de plantas, dentre outras atividades.

É importante observar que comparativamente dentre os elementos estudados, chumbo e manganês demonstraram menor mobilidade em condições que simulam ambientes próximos aos naturais, porém por estarem em grande concentração na amostra, a pequena porcentagem extraída nas fases de ácido fraco, redutora e oxidante já é um valor significativamente elevado para 1 g de amostra, o que pode se tornar preocupante quando consideram-se as toneladas desse resíduo que são

dispostas sem o devido tratamento para estes metais no solo. Por esse motivo, não se pode excluir estes metais da avaliação da toxicidade deste resíduo.

Devido aos danos nocivos ao seres humanos até em pequenas concentrações, o tratamento dos metais potencialmente tóxicos presentes nas LF deve ser reforçado, o presente estudo mostra que a preocupação deve-se estender além do mercúrio para os elementos que mostraram alta mobilidade em condições encontradas na natureza dentre eles: cobre, zinco, níquel , cádmio, manganês e chumbo, cuja potencial toxicidade ao solo deve ser melhor investigada através de análises do solo e água onde estes resíduos são alocados e/ou através do monitoramento da vegetação do local, corroborando os resultados obtidos pelo esquema de extração sequencial.

6 CONCLUSÃO

Dos seis elementos estudados através do esquema de extração sequencial proposto por Tessier, cobre, zinco, níquel e cádmio são os elementos com maior mobilidade e disponibilidade para serem extraídos em condições naturais no solo, enquanto chumbo e manganês necessitam de condições mais drásticas para serem mobilizados. As porcentagens extraídas em cada fase para cada elemento foram: Cobre: 45% ácido fraco, 26% oxidante, 15% residual, 13% redutor e 1% trocável. Zinco: 30% ácido fraco, 28% oxidante, 23% residual, 19% redutor e aproximadamente 0% trocável. Níquel: 45% redutor, 22% ácido fraco, 19% residual, 14% oxidante e aproximadamente 0% trocável. Cádmio: 27% oxidante, 25% redutor, 25% residual, 18% ácido fraco e 5% trocável. Chumbo: 98% residual, 1% redutor, 1% ácido fraco e aproximadamente 0% nas fases oxidante e trocável. Manganês: 94% residual, 3% oxidante, 1% redutor, 1% ácido fraco e 1% trocável.

Ao se comparar a massa dos elementos extraídos na digestão total com a massa obtida no somatório das frações individuais, as porcentagens de recuperação obtidas foram satisfatórias (75 -125 %) para todos os elementos. Os resultados do teste t mostraram semelhança estatística exceto para níquel e cádmio. Para o níquel e o cádmio as perdas do processo realizado possuem impacto mais significativo, uma vez que a concentração total na matriz é menor quando comparada aos outros elementos e qualquer perda no processo é mais facilmente detectada, como é observado pelo resultado estatisticamente diferente no teste t.

Ao comparar as concentrações obtidas na fase de ácido fraco (ambiente mais próximo das condições ambientais comuns) com o recomendado pela resolução CONAMA nº 396, observou-se que todos os elementos, exceto o zinco, possuem concentrações superiores que a recomendada pela resolução referida, inclusive elementos como chumbo e manganês, que apresentaram baixas mobilidades nessa fase, se encontram muito acima do permitido. Este resultado é de grande preocupação, pois caso os resíduos de lâmpadas fluorescentes descartados no solo venham a contaminar corpos hídricos subterrâneos, estes terão concentrações muito superiores ao adequado para consumo humano. Os resultados obtidos mostram a importância do tratamento do resíduo de LF não só para mercúrio, mas também para outros metais potencialmente tóxicos ao solo, considerando sua disponibilidade para contaminação.

7 PERSPECTIVAS

Como perspectiva, almeja-se realizar o esquema de extração sequencial pelo método Tessier para outras amostras de LF com separação e sem a separação dos eletrodos e outros componentes das LF, a fim de identificar a origem dos metais potencialmente tóxicos estudados. Além disso, pretende-se validar o método proposto através do cálculo das seguintes figuras de mérito: limites de detecção e quantificação, precisão intermediária e exatidão do método.

Pretende-se também comparar o esquema de extração sequencial do método Tessier com o BCR e avaliar os efeitos da toxicidade dos elementos de interesse no crescimento e nutrição de plantas germinadas no solo receptor desses resíduos.

8 REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004. Resíduos sólidos - Classificação - NBR10.004. Rio de Janeiro: ABNT.

APLIQUIM Brasil Recicle. Disponível em: <<http://www.apliquimbrasilrecicle.com.br/>>.

Acesso em: 19 jun. 2018.

APLIQUIM BRASIL RECICLE. **Descarte de Lâmpadas e Política Nacional de**

Resíduos Sólidos: O que você precisa saber. 2010. Disponível em:

<http://www.apliquimbrasilrecicle.com.br/imagens/saibamais/download.php?arquivo=suibamais37_22102012_082711.pdf>. Acesso em: 16 jan. 2018.

BACILA, D.M.; FISCHER, K.; KOLICHESKI, M.B. Estudo sobre reciclagem de lâmpadas fluorescentes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n. spe, p. 21-30, 2014. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/esa/v19nspe/1413-4152-esa-19-spe-0021.pdf>>. Acesso em: 7 jan. 2018.

BASTOS, F.C. **Análise da Política de Banimento de Lâmpadas Incandescentes do Mercado Brasileiro**. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA no. 396**, de 3 de abril de 2008 - In: Resoluções, 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 07 jun. 2018.

DAVIDSON, C. M., THOMAS, R. P., MCVEY, S. E., PERALA, R., LITTLEJOHN, D., URE, A. M. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 291, p. 277-286, 1994.

DURÃO JÚNIOR, W.A. & WINDMÖLLER, C.C. A questão do mercúrio em lâmpadas fluorescentes. **Química Nova Escola**, n. 28, p. 15-19, 2008.

FERREIRA, E. M. **Determinação de elementos terras raras em lâmpadas fluorescentes utilizando a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

FERREIRA, F. N. Especiação de cromo em amostras de rocha petrolífera parte 2. Método de extração sequencial BCR. In: Jornada de Iniciação Científica, 11., Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos...** CETEM/MCT, 2003.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, n.6, p. 823-857, 2002.

HILL, S. J.; FISCHER, A. S. Atomic Absorption, Methods and Instrumentation. In: DEPPE, M. H.; WILD, J. M. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. Plymouth: Elsevier, 2017.

LADEIRA, A.C.Q.; PANIAGO, E. B.; DUARTE, H. A.; CALDEIRA, C. L. Especiação Química e sua Importância nos Processos de Extração Mineral e de Remediação Ambiental. **Química Nova na Escola**, n. 8, p. 18-23, 2014.

LIMA, M.C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D.; & BARRERA, P. B. Especiação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.

MARIN, B.; VALLADON. M.; POLVE, M.; MONACO, A. Reproducibility testing of a sequential extration scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 342, p. 91-112, 1997.

MARTINS, C. A. S.; NOGUEIRA, N. O.; RIBEIRO, P. H.; RIGO, M. M.; CANDIDO, A. O. A dinâmica de metais-traço no solo. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 17, n 3-4, p. 383-391, 2011.

OHAJINWA, C. M.; BODEGON, P. M. V.; VIJVER, M. G.; PEIJNENBURG, W. J. G. M. Impact of informal electronic waste recycling on metal concentrations in soils and dusts. **Environmental Research**, v. 164, p. 385–394, 2018.

OLIVEIRA, D.F.; PEREIRA, J.M.S.; GUIMARÃES, E.N.; FERREIRA, J.N. Avaliação do descarte de lâmpadas fluorescentes: a química além da sala de aula. In:

Congresso Brasileiro de Química. 53ª edição, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos...** ABQ, 2013.

QUEVAUVILLER, P. H. SM&T Activities in Support of Standardisation of operationally defined Extraction Procedures for Soil and Sediment Analysis. In: QUEVAUVILLER, P. H. **Methodologies in soil and sediment fractionation studies. Single and sequential extraction procedures.** Belgium and UK: European Commission, 2002.

RAPOSO, C. **Contaminação ambiental provocada pelo descarte não-controlado de lâmpadas de mercúrio no Brasil.** 2001. Tese (Doutorado em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2001.

ROCHA, A. F. **Cádmio, chumbo, mercúrio: a problemática destes metais pesados na Saúde Pública?** 2009. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Ciências da Nutrição) – Universidade do Porto, 2009.

SAHUQUILLO, A.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; RAURET, G.; URE, A. M.; MUNTAU, H.; & QUEVAUVILLER, P. H. Sequential extraction procedures for sediment analysis. In: QUEVAUVILLER, P. H. **Methodologies in soil and sediment fractionation studies. Single and sequential extraction procedures.** Belgium and UK: European Commission, 2002.

TEITELBAUM, F. P. **Análise de Ciclo de Vida de produtos pós-consumo: caso das lâmpadas fluorescentes, uma análise comparativa**. 2015. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

THOMAS, R. P., URE, A. M., DAVIDSON, D., LITTLEJOHN, RAURET, G., RUBIO, R., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F. Three-stage sequential extraction procedures for the determination of metals in river sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 286, p. 423-429, 1994.

TUNSU, C.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and Mercury. **Hydrometallurgy**, v.144-142, p.91-98, 2014.

TUNSU, C.; PETRANIKOVA, M.; GERGORIĆ, M.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. **Hydrometallurgy**, v. 156, p. 239-258, 2015.

TUNSU, C.; PETRANIKOVA, M.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. A hydrometallurgical process for the recovery of rare earth elements from fluorescent lamp waste fractions. **Separation and Purification Technology**, v. 161, p. 172-186, 2016.

USEPA. **U.S. EPA Contract Laboratory Program statement of work for inorganic analysis, multi-media, multi-concentration**. SOW No.788. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 1987.